

Document 2)  
(Japanese Patent)  
NO. 2679008

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許番号

第2679008号

(45) 発行日 平成9年(1997)11月19日

(24) 登録日 平成9年(1997)8月1日

(51) Int.Cl. <sup>9</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 1 G 19/00			C 0 1 G 19/00	A
H 0 1 B 1/08			H 0 1 B 1/08	
// G 0 2 F 1/1343			G 0 2 F 1/1343	

請求項の数1(全 4 頁)

(21) 出願番号	特願昭63-236294	(73) 特許権者	999999999 工業技術院長 東京都千代田区霞が関1丁目3番1号
(22) 出願日	昭和63年(1988)9月22日	(72) 発明者	高木 弘義 愛知県春日井市林島町160番地の2
(65) 公開番号	特開平2-6332	(72) 発明者	坂本 健二 山口県徳山市大内町4-10
(43) 公開日	平成2年(1990)1月10日	(72) 発明者	小川 展弘 山口県新南陽市大字富田2575番地
(31) 優先権主張番号	特願昭62-298750	(74) 指定代理人	工業技術院 名古屋工業技術研究所 長
(32) 優先日	昭62(1987)11月26日		
(33) 優先権主張国	日本 (J P)	審査官	三崎 仁

(54) 【発明の名称】 酸化インジウム-酸化スズ粉末の製造方法

1

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】 インジウムとスズの混合水酸化物を有機溶媒中にコロイド状態に分散させ、次いで該混合溶液を共沸蒸留して水酸化物の脱水をした後、得られた酸化物水和物を乾燥・仮焼することを特徴とする酸化インジウム-酸化スズ粉末の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【産業上の利用分野】

本発明は酸化インジウム-酸化スズ（以下、ITOという）粉末の製造方法に関し、さらに詳しくは均一・微細な一次粒子を有するITO粉末の製造方法に関するものである。

本発明は、スパッタリング法により透明導電性膜を作成するときに用いるITOターゲットの原料として、また塗布法により透明導電性膜を作成する時に用いるITO塗

2

料の原料として、極めて適したITO粉末の製造方法を提供するものである。

【従来の技術】

近年、太陽電池や液晶ディスプレイの透明電極やタッチパネル等に用いる透明導電性膜としてITO薄膜の需要が急増している。これらのITO薄膜は主にITOターゲットからスパッタリング法によってガラスやPETフィルム上に形成されている。

従来、ITOターゲットは、

(1) インジウムとスズの各々の水酸化物を仮焼後混合して得たITO粉末

(2) 共沈法などで調製したインジウムとスズの混合水酸化物を仮焼して得たITO粉末（特開昭62-7627号公報）

(3) インジウムとスズの混合有機酸塩を熱分解して得

たITO粉末（特開昭60-186416号公報）などを加圧成形後、焼成することにより作製されている。しかしながら、いずれの方法でも得られるITO粉末は一次粒子が0.1 $\mu$ m程度であり、これらのITO粉末を用いて作製したITOターゲットは、焼結密度が理論密度の65%程度（ $\sim 4.6\text{g/cm}^3$ ）しか達成されず非常に割れ易いものとなっていた。このように強度の低いターゲットはスパッタ時に割れを生じ易く、薄膜製造の連続運転において重大な支障をきたしていた。

また、これらのITO粉末を塗布することによりITO薄膜を形成することもできる。しかし従来のITO粉末ではITO粒子が微細でないため、特に透明性において不十分な薄膜しか得られなかった。

〔発明が解決しようとする課題〕

本発明の目的は、極めて焼結密度が高く機械的強度の大きいITO焼結体の形成が可能であり、なおかつ塗布することによって極めて透明性に優れた薄膜を形成し得る均一・微細な一次粒子からなるITO粉末の製造方法を提供することである。

〔課題を解決するための手段〕

本発明者らは均一・微細な一次粒径を有するITO粉末の製造に関して鋭意検討を行った結果、インジウムとスズの混合水酸化物を有機溶媒中に分散して共沸脱水した後、乾燥後仮焼することにより極めて均一で微細なITO粉末が得られることを見出し、本発明を完成するに至ったものである。

当該粉末からは極めて焼結密度の高い焼結体を得ることが出来、加えて該粉末を粉砕して得られた粉末塗料からは極めて透明性に優れた塗布膜が形成可能である。

本発明において、出発物質として用いるインジウムとスズの混合水酸化物の制限は特にないが、ITOターゲット並びにITO塗料の原料となる粉末を得るためには均一組成となっていることが望ましい。このような混合水酸化物は例えば、硝酸インジウム、硫酸インジウムあるいは塩化インジウムなどの水溶性インジウム塩と硝酸スズ、硫酸スズあるいは塩化スズなどの水溶性スズ塩の混合溶液に沈澱剤を添加し、混合水酸化物を共沈させ、これを分別することにより得ることができる。このとき、添加合する沈澱剤として水酸化物沈澱が得られるものであれば如何なるものでも良いが、アンモニアの様に金属元素を含まないものを用いることが好ましい。

また、比抵抗の低いITO粉末を得るためには、混合水酸化物中のインジウムに対するスズの割合を3～25モル%とすることが好ましく、さらに好ましくは5～15モル%であることが望ましい。本発明は、以上の方法などで得られるインジウムとスズの混合水酸化物を有機溶媒中に分散し、該混合溶液を蒸溜して水酸化物の脱水を行なうが、この操作によりアモルファス状の酸化水合物が得られる。このとき、ターゲット用原料として用いる場合など焼結体を製造する場合においては蒸溜は溶液中の

水が完全に脱水するまで行なう必要はない。しかし、ITO塗料用の原料粉末として用いる場合など特に微細な粉末が必要な場合には、蒸溜は溶液中の水ができるだけ完全に脱水するまで行なうことが好ましい。

蒸溜の際に用いられる有機溶媒としては、水と共沸脱水できるものであれば良く、ベンゼン、トルエン、キシレン、炭素数10以下のアルコール、安息香酸エチルの如き有機酸エステルを挙げることができ、これらの1種または2種以上を使用することが出来る。このときの蒸溜温度は通常60 $^{\circ}\text{C}$ 以上溶媒の沸点までの範囲で行なう。特に塗料用原料粉末として使用する場合には溶媒の沸点まで蒸溜を行なうことが好ましい。

得られた酸化水合物は、採取、スプレードライなどの方法で回収することが出来る。

次に、共沸脱水により得られた酸化水合物を乾燥するが、この乾燥は50 $^{\circ}\text{C}$ から150 $^{\circ}\text{C}$ の範囲で行うことができる。またこのときに減圧下で行えば効率が良い。

乾燥後の仮焼は温度が高い場合には、得られるITO粉末が凝集してしまうおそれがあるので、350～800 $^{\circ}\text{C}$ で行なうことが好ましく、さらに好ましい仮焼温度は400～600 $^{\circ}\text{C}$ である。

以上のように得られたITO粉末をITOターゲット用原料として用いる場合、そのままでも用いることが出来るが、さらに焼結密度の高い焼結体を得るためには、この粉末をボールミル等一般的な方法で粉砕して用いることができる。

またITO塗料の原料として用いる場合には、ペイントシェーカ等の湿式粉砕を行なうことにより溶媒中に分散して用いることができる。

〔実施例〕

以下、本発明を実施例に基づき説明するが、本発明はこれらに何ら限定されるものではない。

第1図に本発明を実施するためのフローチャートの一例を示し、本実施例はこれに基づき説明する。

実施例1

60%硝酸水溶液に金属インジウムを溶解し1.0mol/lとなるように調製したものに、硫酸第一スズを溶解し、インジウムとスズの混合水溶液（1）とした。該水溶液（1）はインジウムに対するスズの割合が10モル%となるようにした。かくんはん下の混合水溶液（1）に沈澱剤（2）として14%アンモニア水をpH6となるまで滴下し、インジウムとスズの混合水酸化物沈澱（3）を得た。

該含水水酸化物沈澱200gをデカンテーション（4）により分離し、これを約4 $\ell$ のn-ブタノールにゾル状に分散（5）した後、常圧下、加熱蒸溜（6）した。水とブタノールの共沸中は溶液の温度は92 $^{\circ}\text{C}$ であるが、脱水の進行に伴い液温は徐々に上昇し105 $^{\circ}\text{C}$ となったところで蒸溜を中止し放冷した。

分別によりアモルファス状の酸化水合物を分離し、

これを減圧下90~100°Cの温度で乾燥した。乾燥後500°Cで仮焼(7)し、ボールミルで20時間解砕することによりITO粉末(8)を得た。

この粉末をSEMで観察したところ、一次粒径は0.05μmであった。

さらにこの粉末をCIP圧2ton/cm<sup>2</sup>でペレット成形し、1300°Cで焼成したところ、焼結密度6.0g/cm<sup>3</sup>のITOペレットを得ることが出来た。

#### 実施例2

硫酸第一スズのかわりに塩化第一スズを用いて混合水溶液を作製した以外は実施例1と同様の方法でITO粉末を得た。

この粉末をSEMで観察したところ、一次粒径は0.05μmであった。

さらにこの粉末をCIP圧2ton/cm<sup>2</sup>でペレット成形し、1300°Cで焼成したところ、焼結密度5.5g/cm<sup>3</sup>のITOペレットを得ることが出来た。

#### 実施例3

硫酸第一スズのかわりに塩化第二スズを用いて混合水溶液を作製した以外は実施例1と同様の方法でITO粉末を得た。

この粉末をSEMで観察したところ、一次粒径は0.05μmであった。

さらにこの粉末をCIP圧2ton/cm<sup>2</sup>でペレット成形し、1300°Cで焼成したところ、焼結密度6.0g/cm<sup>3</sup>のITOペレットを得ることができた。

#### 実施例4

有機溶媒として、イソアミルアルコールを用いた以外は実施例1と同様の方法でITO粉末を得た。この粉末をSEMで観察したところ、一次粒径は0.05μmであった。

さらにこの粉末をCIP圧2ton/cm<sup>2</sup>でペレット成形し、1300°Cで焼成したところ、焼結密度5.7g/cm<sup>3</sup>のITOペレットを得ることが出来た。

#### 比較例1

実施例1と同じ方法で得たインジウムとスズの混合水酸化物(3)を、有機溶媒中に分散・共沸脱水処理する(5)(6)の工程を行うことなく、乾燥後500°Cで仮焼(7)しボールミルで20時間解砕することによりITO粉末を得た。

この粉末をSEMで観察したところ、一次粒径は0.1~0.

2μmであった。

さらにこの粉末を実施例1と同様にCIP圧2ton/cm<sup>2</sup>でペレット成形し、1300°Cで焼成したところ、密度が4.0g/cm<sup>3</sup>のITOペレットを得た。

#### 実施例5

共沸脱水を液温がn-ブタノールの沸点となるまで行なった以外は実施例1と同様の方法でITO粉末を得た。

この粉末を溶媒にメチルエチルケトン、メジアにジルコニアビーズをもちいてペイントシェーカにより30時間湿式粉碎を行ない分散させ、ITO粉末を得た。これを用いてPETフィルム上に塗布法により2μmのITO薄膜を作製し、700nmでの光透過率を測定したところ95%の値を示した。

#### 比較例2

実施例1と同じ方法で得たインジウムとスズの混合水酸化物(3)を、有機溶媒中に分散・共沸脱水処理する(5)(6)の工程を行うことなく、乾燥後500°Cで仮焼(7)した以外は実施例4と同様にINO塗料を得た。これを用いてPETフィルム上に塗布法により2μmのITO薄膜を作製し、700nmでの光透過率を測定したところ60%の値を示した。

#### 【発明の効果】

以上述べた通り、本発明によれば一次粒子が均一・微細なITO粉末を得ることができるので、このITO粉末を用いれば焼結密度の高い焼結体を得ることができる。従って、これによりスパッタ時に割れが発生し難く、連続運転に耐え得るITOターゲットが得られる。またこのITO粉末を用いれば、優れた透明性を有するITO塗料を得ることができる。

#### 【図面の簡単な説明】

第1図は本発明を実施するためのフローチャートの1例を示す。

- 1……インジウムとスズの混合水溶液
- 2……沈澱剤
- 3……インジウムとスズの混合水酸化物沈澱
- 4……デカンテーション
- 5……有機溶媒への分散
- 6……共沸蒸留
- 7……仮焼
- 8……ITO粉末

【第1図】

